



Preparasi Katalis Cu/Silika Gel dari Kristobalit Alam Sabang serta Uji Aktivitasnya pada Reaksi Dehidrogenasi Etanol

Surya Lubis

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala

Jl. Tanoh Abbe No. 3, Darussalam, Banda Aceh – 23111

E-mail: surya105@yahoo.com

Abstract

Cu/Silica gel catalyst preparation by using silica content which is obtained from Sabang natural crystobalit has been done. Isolated silica from crystobalit is reacted with sodium hydroxide to produce silicate sodium that reacted further with sulphate acid to produce silica gel. Silica gel is characterized by infra red spectroscopy and BET test. BET test result showed that silica gel obtained has specific surface area 260,04 m²/gram and ion Cu²⁺ impregnation into silica gel pores produce Cu/silica gel catalyst with specific surface area 158,53 m²/gram with Cu²⁺ metal content = 193 ppm. Catalyst activation test Cu/silica gel at dehydrogenation reaction of ethanol to produce acetaldehyde was done at temperature 100°C – 300°C. Research showed that the highest acetaldehyde concentration (20,24%) is obtained at temperature 300°C.

Keywords: acetaldehyde, crystobalit, Cu/silica gel, dehydrogenation, ethanol

1. Pendahuluan

Teknologi katalis merupakan teknologi yang sedang berkembang dengan pesat baik dalam bidang industri maupun akademik. Katalis sangat dibutuhkan di bidang industri karena banyak produk bahan kimia dihasilkan dari reaksi yang menggunakan katalis. Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen dan katalis heterogen (Augustine, 1996; Gates, 1992; Le Page, 1987). Katalis heterogen dapat berupa katalis logam tunggal, oksida logam serta katalis berpenyangga.

Katalis logam tunggal dan oksida logam dapat digunakan dalam reaksi dehidrogenasi, dehidrasi, oksidasi maupun reaksi polimerisasi. Katalis logam tunggal yang biasa digunakan pada reaksi dehidrogenasi adalah logam Cu, Co, Ni, Ag, Pd dan Pt. Katalis logam tunggal Cu dan oksida logam CuO serta Cu/ZnO dilaporkan telah digunakan pada reaksi dehidrogenasi metanol menghasilkan metil format (Minyukova dkk., 2002; Tanabe dkk., 1989). Namun aktivitas katalis ini tidak stabil dan menjadi turun setelah digunakan beberapa saat. Hal ini disebabkan adanya zat kimia pengganggu yang disebut racun katalis dan juga *sintering* (penggumpalan karena pengaruh panas dan tekanan) yang dapat menurunkan aktivitas katalis (Jung dkk., 1995).

Masalah pembentukan racun katalis dan *sintering* dapat diatasi dengan menyangga komponen logam aktif pada suatu bahan

penyangga (support) yang memiliki luas permukaan yang besar. Penyangga yang dapat digunakan adalah alumina, silika, zirkonia, magnesita, silika, zeolit dan titania. Penyangga akan menyebabkan komponen aktif katalis terdispersi dengan merata, meningkatkan luas permukaan untuk kontak dengan reaktannya, meningkatkan kekuatan mekanik, meratakan panas reaksi dan meningkatkan stabilitas katalis.

Chang dkk. (2003) melaporkan preparasi katalis Cu yang disangga silika yang berasal dari abu sekam padi melalui metode impregnasi basah. Uji aktivitas katalis ini pada reaksi dehidrogenasi etanol menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka konversi etanol semakin meningkat. Chang dkk. (2006), juga melaporkan bahwa konversi etanol pada reaksi dehidrogenasi etanol hanya sedikit dipengaruhi oleh konsentrasi Cu.

Neramittagapong dkk. (2008) melaporkan penggunaan katalis Ni berpenyangga silika gel dan alumina dalam reaksi dehidrogenasi etanol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa asetaldehida merupakan produk utama sedangkan etil asetat sebagai produk sekunder.

Bahan baku pembuatan silika gel adalah silika, SiO₂. Silika terdapat dalam banyak mineral seperti kaolin, zeolit, kristobalit dan lain-lain. Kristobalit alam Sabang dilaporkan mengandung silika mencapai 85% (Rahmi dan Saiful, 2002). Kristobalit ini dilaporkan

dapat mengadsorpsi logam berat Cd^{2+} (Mery, 2003) dan belum dimanfaatkan untuk tujuan lain. Padahal kandungan silika yang sangat tinggi pada kristobalit tersebut sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan silika gel.

Oleh karena itu menarik dilakukan penelitian untuk memanfaatkan kandungan silika dalam kristobalit sebagai bahan baku pembuatan silika gel yang dapat digunakan sebagai penyangga katalis. Komponen logam aktif yang dimasukkan dalam penyangga silika gel adalah Cu. Katalis yang diperoleh diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi dehidrogenasi etanol.

2. Metodologi

2.1 Bahan dan Alat

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah yang berderajat pro analis yaitu: CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , Na_2CO_3 , gas N_2 , etilen glikol dan aquades. Sampel yang digunakan adalah kristobalit yang diambil dari pegunungan Jaboi, Sabang.

Sedangkan peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanur, oven, reaktor katalis, Spektroskopi FT-IR, Spektrofotometer Serapan Atom (Perkin-Elmer Analyst 100), Kromatografi Gas, porosimeter Quantasorb/Quantrochrome, di-fraksi sinar-X (X-pert Philips).

2.2 Prosedur

a. Pemisahan SiO_2

Sebanyak 25 g kristobalit yang telah diayak dengan ayakan 100 mesh dicampur dengan 25 mL HCl pekat. Campuran direfluks pada suhu 120°C selama 2 jam. Campuran didinginkan sambil ditambahkan aquades. Setelah disaring endapan dicuci dengan aquades sampai bebas asam (filtrat $\text{pH} = 7$) kemudian dikeringkan di dalam oven.

b. Pembentukan Na_2SiO_3

Silika, SiO_2 yang diperoleh dari hasil refluks kristobalit dimasukkan ke dalam *krusibel lid* dan ditambahkan natrium hidroksida dengan perbandingan mol 1 : 2. Campuran tersebut digerus dan diaduk sampai homogen, kemudian dilebur di dalam tanur pada suhu 800°C selama 3 jam. Campuran kemudian didinginkan dan dikarakterisasi dengan XRD.

c. Pembentukan Silika Gel

Natrium silikat, Na_2SiO_3 dari hasil peleburan ditambahkan aquades sampai padatan terendam dan dibiarkan semalaman. Campuran disaring dan residu dibilas dengan aquades. Hasil cucian dicampurkan ke dalam filtrat. Ke dalam filtrat ditambahkan H_2SO_4 6 N setetes demi setetes sampai mencapai $\text{pH} = 6$. Larutan kemudian didiamkan selama 12 jam. Gel yang terbentuk disaring dan dibilas dengan aquades hangat sampai diperoleh gel yang tidak berwarna. Gel dipanaskan dalam oven pada suhu 110°C dan setelah dingin digerus dengan mortar dan diayak dengan ayakan berukuran 100 mesh. Silika gel dikarakterisasi dengan spektroskopi FT-IR. Luas permukaan silika gel dianalisis dengan uji BET.

d. Impregnasi Ion Logam Cu^{2+}

Larutan tembaga 0,03 M dibuat dengan melarutkan 3,605 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dalam labu ukur 500 mL. Kemudian ditambahkan NH_4OH sampai pH mencapai 12 sehingga didapatkan kompleks $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Diambil 100 mL larutan tersebut dan ditambahkan pada 5 gram silika gel.

pH diatur kembali sampai 12 dengan menambahkan NH_4OH . Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam dan dibiarkan kontak dengan larutan selama 60 jam. Campuran disaring, residu yang diperoleh dikeringkan pada suhu 110°C selama 2 jam. Katalis Cu/Silika Gel yang diperoleh dikalsinasi selama 3 jam pada suhu 300°C kemudian pada suhu 450°C selama 4 jam. Katalis yang diperoleh ditentukan luas permukaannya dengan uji BET.

e. Penentuan Konsentrasi Ion Logam Cu^{2+} pada Katalis Cu /Silika Gel

Sebanyak 0,5 gram katalis ditambahkan HF 40% sedikit demi sedikit, aqua regia (campuran $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : 1 : 3$) tetes demi tetes dan didiamkan semalaman. Campuran dipanaskan pada suhu 50°C selama 2 jam. Setelah didinginkan ditambahkan H_3BO_3 10%. Larutan yang dihasilkan diencerkan dengan aquades sampai 100 mL. Konsentrasi ion logam Cu^{2+} pada larutan ditentukan dengan spektroskopi serapan atom.

f. Uji Aktivitas Katalis Cu/Silika Gel

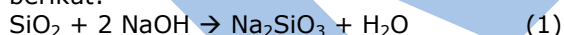
Uji katalitik dilakukan dengan menggunakan reaktor katalis yang dirancang sebagai berikut:

Etanol 25 mL dimasukkan dalam labu leher tiga, salah satu leher labu dihubungkan dengan gas N_2 dan yang lainnya dihubungkan ke tabung tempat katalis dan termometer. Sebanyak 0,5 gram katalis Cu/Silica gel dimasukkan ke tempat katalis. Sebelum dipanaskan terlebih dahulu etanol dialiri gas N_2 selama 30 menit. Alat pemanas katalis diatur suhunya dengan variasi : 100°C , 150°C , 200°C , 250°C dan 300°C . Etanol kemudian dipanaskan agar membentuk uap, dan reaksi dilakukan dengan terus mengalirkan gas N_2 untuk mencegah terjadinya oksidasi. Etanol dalam bentuk uap dilewatkan ke katalis dan produk yang diperoleh mengalir melewati kondensor. Hasil reaksi ditampung dalam labu penampung dalam wadah yang diberi es. Reaksi dehidrogenasi juga dilakukan tanpa katalis yaitu hanya dengan pemanasan dan dengan menggunakan silika gel. Selanjutnya hasil reaksi dianalisis dengan kromatografi gas.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pembuatan Silika Gel dari Kristobalit

Pemisahan silika (SiO_2) dari mineral-mineral pengotor yang terdapat dalam kristobalit dilakukan dengan cara refluks menggunakan HCl 6 N selama 2 jam pada suhu 120°C . Silika yang diperoleh dari 25 gram kristobalit adalah 21,06 gram (84,2%). Silika yang dipisahkan kemudian dicampurkan dengan NaOH dengan perbandingan 1 : 2 menghasilkan natrium silikat (Na_2SiO_3). Reaksi silika dengan NaOH ditulis sebagai berikut:



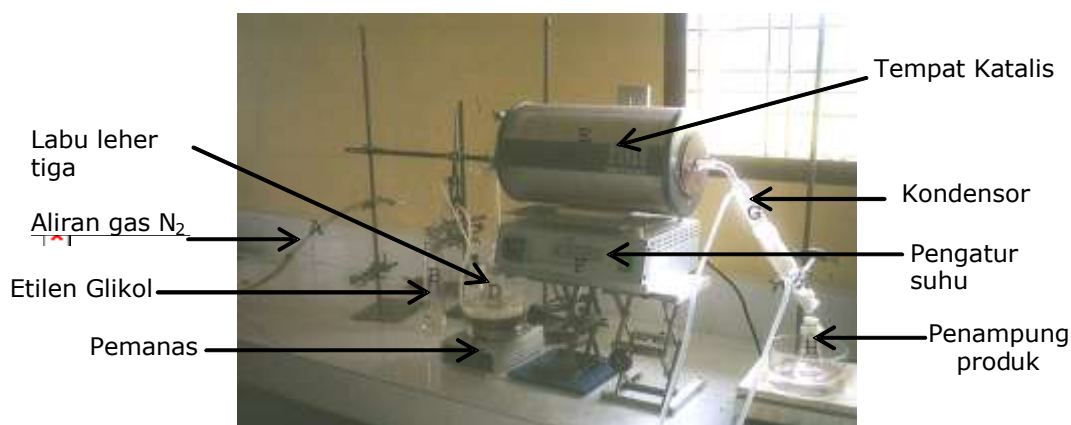
Penambahan H_2SO_4 6 N ke dalam larutan natrium silikat menyebabkan terjadinya pertukaran ion Na^+ dengan H^+ menghasilkan silika hidrosol (H_2SiO_3) yang mempunyai viskositas rendah dan mudah dituang seperti air biasa. Silika hidrosol didiamkan selama satu malam sehingga membentuk silika hidrogel. Pemanasan pada suhu 110°C mengakibatkan dehidrasi silika hidrogel sehingga terbentuk silika gel ($\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$).



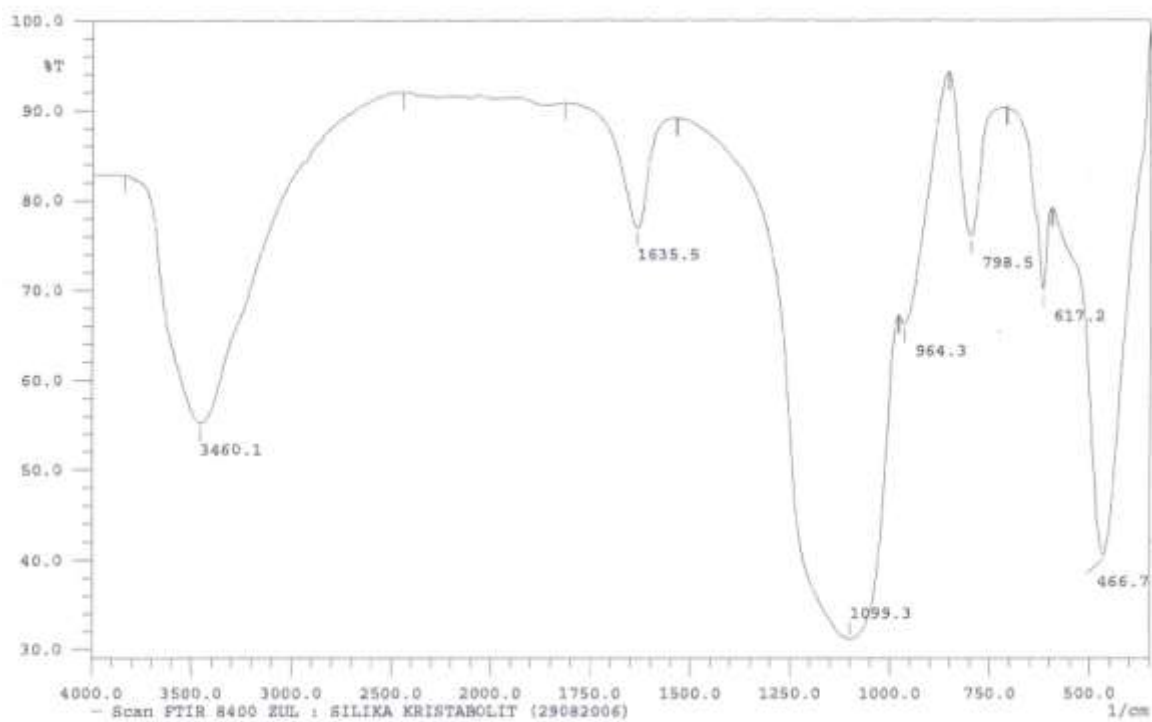
Silika gel yang diperoleh dianalisis dengan uji BET dan spektroskopi IR. Hasil uji BET menunjukkan bahwa silika gel yang diperoleh mempunyai luas permukaan spesifik 260,04 m^2/gram dan jari-jari ukuran pori rata-rata adalah 1,086 nm. Silika gel yang diperoleh mempunyai luas permukaan yang tergolong tinggi karena luas permukaannya berada diantara 200 – 500 m^2/gram . Berdasarkan ukuran pori-pori maka silika gel yang diperoleh digolongkan sebagai mesopori karena ukuran porinya berada diantara 1,0 – 3,0 nm.

Hasil analisis spektroskopi FT-IR dapat dilihat pada spektrum FT-IR silika gel pada Gambar 2. Puncak-puncak pada spektrum IR silika yang diperoleh pada penelitian dibandingkan dengan puncak-puncak pada spektrum silika gel standar.

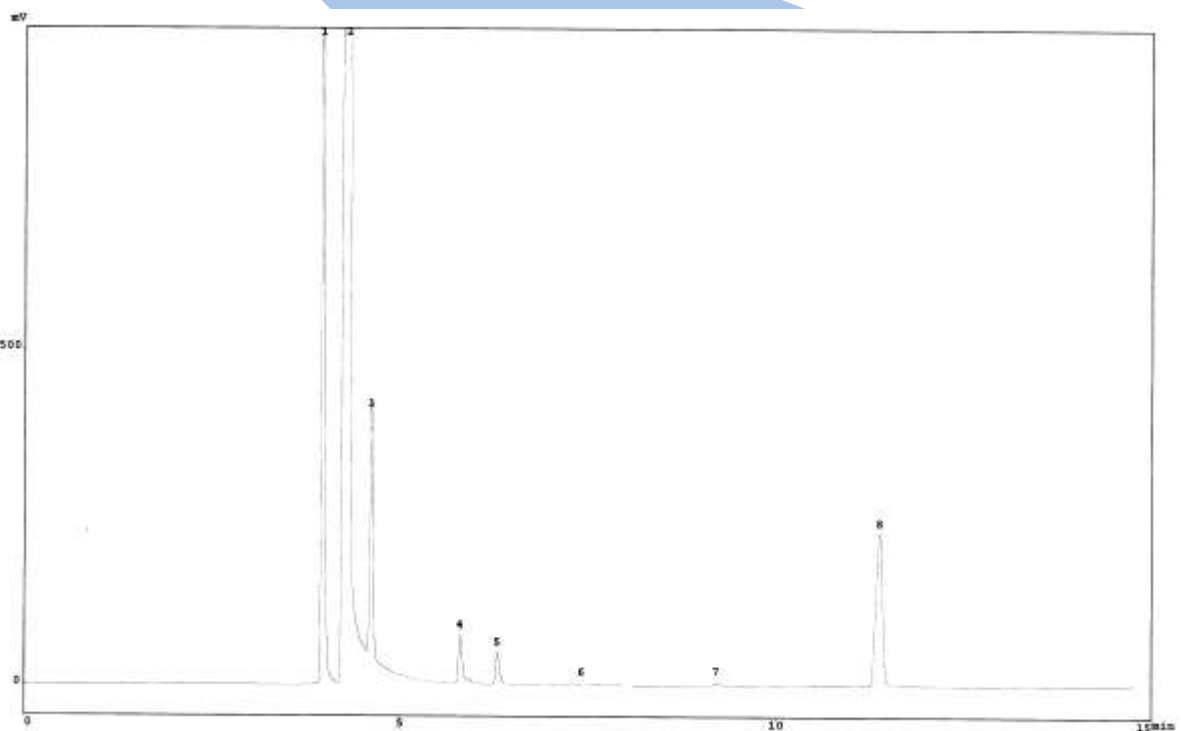
Gambar 2 menunjukkan munculnya puncak pada bilangan gelombang 3460 cm^{-1} yang disebabkan oleh gugus $-\text{OH}$ yang terdapat pada silika gel. Puncak pada bilangan gelombang $1099 - 964 \text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh $\text{Si}-\text{O}$ dan pada bilangan gelombang 466 cm^{-1} dan 617 cm^{-1} disebabkan oleh gugus $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$.



Gambar 1. Rangkaian alat uji aktivitas katalis.



Gambar 2. Spektrum FT-IR Silika Gel.



Gambar 3. Kromatogram hasil reaksi dehidrogenasi etanol menggunakan katalis Cu/silika gel pada suhu 300°C.

Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Nakamoto, 1976 yaitu untuk senyawa silika puncak-puncak pada bilangan gelombang

1100 cm^{-1} - 800 cm^{-1} disebabkan oleh gugus Si-O sedangkan regangan yang disebabkan oleh O-Si-O terdapat pada bilangan gelombang

bang 450 cm^{-1} – 650 cm^{-1} . Spektrum IR silika gel yang diperoleh juga dibandingkan dengan spektrum silika gel standar 60 yaitu pada bilangan gelombang 3453 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 803 cm^{-1} dan 554 cm^{-1} . Dari hasil analisis spektroskopi FT-IR diketahui bahwa telah terbentuk silika gel.

3.2 Impregnasi ion Cu^{2+} pada Silika Gel

Pembuatan katalis Cu dengan penyangga silika gel dilakukan dengan metode impregnasi logam Cu^{2+} ke dalam silika gel. Ion Cu^{2+} yang berasal dari larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ diubah menjadi ion kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dengan penambahan amoniak pekat. Pembentukan kompleks ini bertujuan untuk meningkatkan kestabilan sehingga akan menghasilkan katalis logam yang terdispersi lebih merata dalam penyangga dengan ukuran kristal yang lebih kecil (Kohler dkk., 1987).

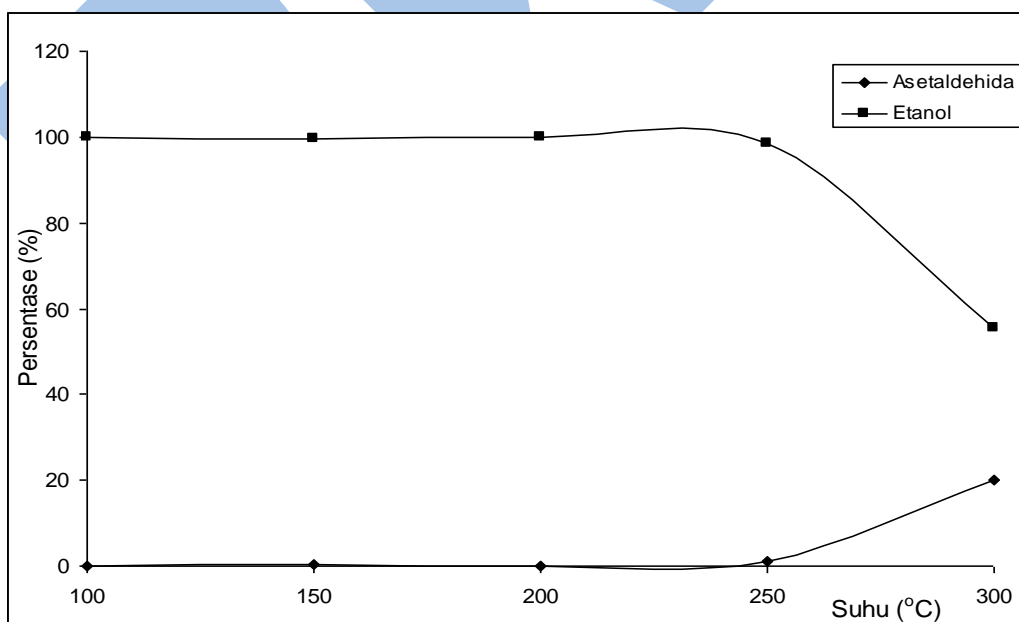
Kandungan ion Cu^{2+} dalam penyangga yang ditentukan dengan spektroskopi serapan atom adalah 193 ppm. Hasil uji BET pada katalis Cu/silika gel menunjukkan luas permukaan spesifik adalah $158,53\text{ m}^2/\text{gram}$ dan jari-jari ukuran pori rata-rata adalah $1,077\text{ nm}$. Katalis Cu/silika gel digolongkan sebagai

padatan dengan luas permukaan tinggi dan mesopori.

3.3 Uji Aktivitas Katalitik Katalis Cu/Silika Gel

Katalis Cu/silika gel diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi dehidrogenasi etanol. Reaksi dilakukan di dalam reaktor katalis pada suhu 100°C , 150°C , 200°C , 250°C dan 300°C . Selama reaksi berlangsung gas N_2 dialirkan secara kontinu dan berfungsi sebagai gas pembawa. Di samping itu karena sifatnya yang inert juga bertujuan untuk menghilangkan oksigen sehingga hasil reaksi yang terbentuk tidak mengalami oksidasi membentuk peroksida.

Hasil reaksi dehidrogenasi dianalisis dengan kromatografi gas yaitu dengan membandingkan waktu retensi yang terdapat pada kromatogram asetaldehida standar dengan waktu retensi pada kromatogram dari hasil reaksi yang diperoleh. Kromatogram hasil reaksi dehidrogenasi pada suhu 300°C dapat dilihat pada Gambar 3, sedangkan hasil analisis kromatografi gas terhadap hasil reaksi dehidrogenasi etanol menggunakan katalis Cu/silika gel pada suhu 100°C , 150°C , 200°C , 250°C dan 300°C dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Konsentrasi asetaldehida yang dihasilkan dari reaksi dehidrogenasi etanol menggunakan katalis Cu/Silika gel.

Dari Gambar 4. dapat dilihat bahwa penggunaan katalis Cu/silika gel dalam reaksi dehidrogenasi etanol pada suhu 100°C ,

150°C , dan 200°C hanya menghasilkan asetaldehida dalam jumlah yang kecil. Kromatogram hasil reaksi dehidrogenasi

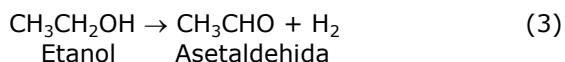
etanol pada suhu 100°C, 150°C, dan 200°C hanya menunjukkan munculnya dua puncak yaitu puncak dari asetaldehida dan etanol. Kromatogram hasil reaksi dehidrogenasi etanol pada suhu 250°C menunjukkan munculnya tiga puncak karena pada suhu ini terdapat satu hasil samping (*by product*) namun jumlahnya sangat sedikit.

Pada suhu 300°C diperoleh konsentrasi asetaldehida yang paling tinggi (20,24%) namun hasil samping (*by product*) yang terbentuk juga semakin besar seperti yang dapat dilihat pada Gambar 3. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Chang dkk. (2003), bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka konversi etanol semakin meningkat, juga seperti yang dilaporkan oleh Neramittagapong dkk. (2008), bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka selektivitas asetaldehida semakin berkurang.

Hasil samping (*by product*) yang terbentuk pada reaksi dehidrogenasi etanol adalah golongan asam karboksilat dan ester karena etanol merupakan suatu alkohol primer yang apabila dioksidasi akan menghasilkan aldehida dan apabila teroksidasi lebih lanjut akan menghasilkan asam karboksilat. Asam karboksilat yang terbentuk bisa bereaksi dengan sejumlah etanol dan kemudian membentuk ester (Fessenden dan Fessenden, 1998).

Reaksi dehidrogenasi etanol yang dilakukan pada pemanasan pada suhu 300°C menghasilkan asetaldehida sebesar 0,056%, sedangkan menggunakan silika gel dihasilkan asetaldehida sebesar 0,47%. Hal ini menunjukkan bahwa silika gel tidak berfungsi sebagai katalis tetapi hanya berperan sebagai penyangga yaitu tempat terdispersinya ion Cu^{2+} , seperti yang dilaporkan oleh Chang dkk. (2006) bahwa spesies Cu^{2+} terikat secara kimia pada penyangga silika gel.

Ikatan ini dapat mencegah *sintering* dan menghasilkan partikel logam yang berukuran kecil. Silika gel tidak terlibat dalam mekanisme reaksi karena silika gel bersifat inert dan hanya memperbesar luas permukaan saja. Fungsi dari pusat aktif Cu^{2+} adalah dalam memfasilitasi pemutusan ikatan C – H sehingga mempercepat reaksi. Reaksi dehidrogenasi etanol dapat ditulis sebagai berikut:



4. Kesimpulan

1. Silika gel yang diperoleh dari kristobalit alam Sabang mempunyai luas permukaan spesifik 260,04 m²/gram.
2. Logam Cu^{2+} didispersikan ke dalam silika gel menghasilkan katalis Cu/silika gel dengan luas permukaan spesifik 158,53 m²/gram.
3. Reaksi dehidrogenasi etanol menggunakan katalis Cu/Silika gel menghasilkan asetaldehida dengan konsentrasi tertinggi (20,24%) pada suhu reaksi 300°C.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada pemberi dana (DIKTI) melalui penelitian dosen muda.

Daftar Pustaka

- Augustine, R. L. (1996) *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Chabra, M. S., Naidu S. R. (1996), Ethanol dehydrogenation catalysts – A development approach, *Chemical Industry Digest*, 9, 118 – 122.
- Chang, F. W., Kuo, W. Y., Lee, L. E. (2003), Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, *Applied Catalysis A: General*, 246, 253–264.
- Chang, F. W., Yang, H. C., Roselin, R. S., Kuo, W. Y. (2006) Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchanged, *Applied Catalysis A: General*, 304, 30–39.
- Gates, B. C. (1992) *Catalytic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc, Canada.
- Jung, K. D., Joo, O. S., Han, S. H., Chung, I. J. (1995) Deactivation of Cu/ZnO catalysts during dehydrogenation of methanol, *Catalyst Letter*, 35, 303 – 311.
- Lin, Hung-en, An-Nan Ko (2000) Alcohol dehydration over ZSM-5 type zeolites, montmorillonite clays and pillared montmorillonites, *Journal of China Chemical Society*, 47, 3.
- Minyukova, T. P., Simentsova, I. I., Khasin, A. V., Shtertser, N. V., Baronskaya, N. A., Khassin, A. A., Yurieva, T. M., 2002, Dehydration of methanol over copper-containing catalysts, *Applied Catalyst A: General*, 237, 171–180.
- Neramittagapong, A., Attaphaiboon, W., Neramittagapong, S. (2008) Acetaldehyde production from ethanol over Ni

- based catalysts, *Chiang Mai Journal Science*, 35, 171-177.
- Rahmi, Saiful (2002) Analisa komposisi kimia dan daya serap kristobalit alam Sabang, Daerah Istimewa Aceh, *Laporan Penelitian*, FMIPA, Unsyiah, Banda Aceh.
- Sari, M. R. I. (2003) Studi penyerapan ion logam Cd^{2+} pada kristobalit alam jaboi Sabang, NAD, *Skripsi*, FMIPA, Unsyiah, Banda Aceh.
- Scoo, R. P., Simpson, C. F. (1993) *Silica Gel and Bonded Phases*, Chemistry Departement, University of London, London.
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. (1989) *New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties*, Kodansha Ltd., Tokyo.

RK